

Institut für angewandte Physik
der Universität Frankfurt a. M.

Fachausschuß Hochpolymere

Die diesjährige Frühjahrstagung des Fachausschusses „Hochpolymere“ fand in Verbindung mit der 60. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie in Karlsruhe statt und stand wie diese unter dem Hauptthema „Relaxationsverhalten und molekularer Aufbau der Materie“. Eine wie große Bedeutung die Untersuchung der Relaxationserscheinungen für die Fragen der hochpolymeren Forschung besitzt, zeigte der Hauptvortrag von K. A. Wolf (Ludwigshafen), der sich mit der Dispersion von elektrischen und mechanischen Schwingungen in diesen Stoffen befaßte. Die extrem langen Moleküle, aus denen bekanntlich die hochpolymeren Stoffe aufgebaut sind, besitzen eine große Zahl von verschiedenen Bewegungsmöglichkeiten (Bewegung der Kettensegmente, Bewegung der Seitengruppen usw.), und jede dieser Bewegungen ist nicht nur durch eine einzige Relaxationszeit, sondern durch ein ganzes Spektrum charakterisiert. Trotz dieser verwinkelten Verhältnisse ist es aber, wie in diesem Vortrag gezeigt wurde, in vielen Fällen möglich, die einzelnen elektrisch oder mechanisch bestimmten Verlustmaxima befriedigend einer bestimmten molekularen Bewegung zuzuordnen und somit die Abhängigkeit dieser Bewegung von der Temperatur und vom kristallinen Zustand zu bestimmen. Untersuchungen an teilkristallinen Stoffen liefern dabei besonders interessante Ergebnisse zur Frage der Existenz von amorphen Bereichen.

Bei den zahlreichen Kurzvorträgen zeigte es sich, wie vielseitig die Prozesse sind, bei denen Relaxationserscheinungen auftreten. Themen wie die Spannungsrelaxation, die Volumenrelaxation beim Abschrecken eines amorphen Stoffes auf eine Temperatur, die unterhalb der Einfriertemperatur liegt, ferner die Zuordnung der einzelnen Verlustmaxima bei elektrischen und mechanischen Schwingungen zu bestimmten Molekülbewegungen und schließlich der Einfluß von Quellmittelzusatz oder einer Temperaturerhöhung auf diese Bewegungen wurden vorgetragen und diskutiert. Auch die steigende Bedeutung der magnetischen Kernresonanz als Methode zur Untersuchung von molekularen Bewegungsvorgängen kam wiederholt zum Ausdruck. Neben dem direkt zum Hauptthema gehörenden Vorträgen befaßte sich noch eine Reihe von Mitteilungen mit anderen aktuellen Themen.

H. G. Zachmann, Mainz

R. BONART und R. HOSEMAN (Berlin-Dahlem): *Röntgenuntersuchungen über die Kolloidstruktur der verstreckten Linearpolymere.* (Vorgetr. von R. Bonart)

Die Röntgenlangperiodeninterferenzen an verstreckten Linearpolymeren werden auf parakristalline Schichtstrukturen zurückgeführt, die durch die gegenseitige Anordnung der kristallinen Bereiche gegeben sind. Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Strukturparameter wurde diskutiert. Danach ergibt sich, daß die Tangenten an die parakristallinen Schichten insbesondere bei verstrecktem und getemperten Hostalen bis zu ca. $\pm 60^\circ$ gegen die Normale zur Kettenrichtung schwanken. Über eine Strecke von ca. 50 AE können die Schichten als praktisch eben betrachtet werden, da sich die statistische Schichtkrümmung erst in größeren Dimensionen bemerkbar macht. Anhand eines vereinfachten Strukturmodelles werden die bei Scher- und Reckversuchen auftretenden Kleinwinkeldiagramme gedeutet. Das Strukturmodell von Belbeoch-Guinier wurde kritisch diskutiert.

J. JUILFS und H. BERG (Hannover und Krefeld): *Über einige Röntgen-Struktur-Untersuchungen an Polyamidfasern.* (Vorgetr. von J. Juilfs)

Röntgenuntersuchungen an Polyamidfasern zeigten eine Abhängigkeit insbesondere der Länge der Elementarzelle von dem Durchschnittspolymerisationsgrad der Fasersubstanz. Die Untersuchungen über diese Zusammenhänge und vergleichende Relaxationsuntersuchungen hinsichtlich der mechanischen und strukturellen Kenndaten legen — wie auch einige Arbeiten anderer Autoren — eine Modifizierung der älteren Vorstellungen von der übermolekularen Struktur der Fasersubstanz nahe.

G. REHAGE und M. UNBEHEND (Aachen): *Gelierung und Phasentrennung von Polyvinylalkohollösungen.* (Vorgetr. von G. Rehage)

Es wurde die Gelierung von Lösungen des Polyvinylalkohols in Glykol, Glycerin und Wasser untersucht. Die Lösungsmittel nehmen in der angegebenen Reihenfolge in ihrer Güte zu. Die Temperatur beginnender Gelierung in Abhängigkeit von der Konzentration (Gelkurve) wurde viskosimetrisch ermittelt. Die Gelkurven liegen um so höher, je schlechter das verwendete Lösungsmittel ist.

Beim Glykol und Glycerin wurden die Lösungen während der Gelierung trübe. Mit Hilfe refraktometrischer Messungen konnte gezeigt werden, daß die bei Temperaturenniedrigung auftretende Trübung durch Phasentrennung verursacht wird. Die Gleichgewichte bilden sich jedoch in vernünftigen Zeiten nicht aus. Durch Quellungsmessungen ließ sich ein Teil der Gleichgewichtskurven bestimmen. Enthalpiemessungen zeigten, daß die Gelierung mit partieller Kristallisation des Polyvinylalkohols verknüpft ist. Die Vernetzungspunkte im Gel werden daher wahrscheinlich durch kristalline Bereiche gebildet.

Beim Wasser wurde auch weit unterhalb der Gelkurve keine Phasentrennung beobachtet. Hier erfolgt die Gelierung „einphasig“. Polyvinylalkohole mit merklichem Azetatgehalt wiesen in Wasser geschlossene Mischungslücken auf.

H. G. KILIAN, M. UNBEHEND und G. REHAGE (Aachen): *Röntgenographische Untersuchung der Gelierung von Polyvinylalkohollösungen.* (Vorgetr. von H. G. Kilian)

Die Gelierung von konzentrierten Lösungen des Polyvinylalkohols in Glykol, Glycerin und Wasser wurde röntgenographisch im Weitwinkelbereich

untersucht. Die Röntgenbeugungsdiagramme zeigten, daß die Gelierung stets von Kristallisation begleitet ist. Da die Lage der Interferenzen innerhalb der Meßgenauigkeit von der Konzentration unabhängig war, bleibt die Elementarzelle des reinen, kristallinen Polyvinylalkohols auch im Gel weitgehend erhalten. Es wird demnach kein Lösungsmittel im Polyvinylalkoholkristall eingelagert. Bei ein- und demselben Lösungsmittel wurde der Kristallisationsgrad mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit geringer. Hochgetemperte Gele mit einem Polyvinylalkoholgehalt von ca. 50 % besaßen nahezu den gleichen Kristallisationsgrad wie hochgetemperte Proben aus reinem Polyvinylalkohol. Bei vorgegebener Abkühlungsgeschwindigkeit verlief die Kristallisation umso vollständiger und erfolgte bei umso höherer Temperatur, je schlechter das Lösungsmittel war. Es ergaben sich Anhaltspunkte dafür, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit in guten Lösungsmitteln geringer ist als in schlechten. Aus den Messungen wurde weiterhin geschlossen, daß in guten Lösungsmitteln nicht nur der Kristallisationsgrad, sondern auch die Größe und Zahl der kristallinen Bereiche kleiner ist als in schlechten Lösungsmitteln.

FREITAG, DER 12. MAI 1961

Nachmittag

H. KIESSIG (Köln-Weidenpesch): Basisinterferenzen bei kettenförmigen Substanzen mittleren Molekulargewichts mit Kettenlängenverteilung.

Niedermolekulare Kettenmoleküle kristallisieren in idealer Weise, dagegen geben makromolekulare Kettenmoleküle eine Gitterordnung, in der die Moleküle statistisch verteilt sind, da wegen der ungleichen Kettenlänge die Enden nicht in senkrechten Ebenen ausgerichtet werden. Die seitliche Richtwirkung polarer Kettenenden kann aber so stark sein, daß bei niedermolekularen Stoffen trotz Mischung ungleich langer Ketten sich Basisebenen ausbilden und die Kettenschwänze unter Verzicht auf gute kristalline Ordnung den Raum zwischen den Basisebenen erfüllen. Selbst für eine Kettensubstanz mit mittlerem Molekulargewicht kann hierfür ein Beispiel gegeben werden.

G. REHAGE (Aachen): Thermodynamische Eigenschaften von Gelen aus vernetztem Polystyrol.

Es wurde das Quellungsgleichgewicht von vernetzten Polystyrolen in guten, indifferenten und schlechten Lösungsmitteln in einem größeren Temperaturbereich gemessen. Mit Hilfe von Entquellungsmessungen in Polystyrol-lösungen wurden die thermodynamischen Eigenschaften der Gele ermittelt. Die Auswertung erfolgte nach der Theorie von Flory. Die Messungen ergaben, daß sich sowohl der Entropieanteil α als auch der Enthalpieanteil β des Wechselwirkungsparameters χ der Floryschen Beziehung gleichsinnig mit dem χ -Wert ändert: α ist umso kleiner und β umso größer, je größer χ , d. h. je schlechter das Lösungsmittel ist. Der Entropieterm α war nahezu eine lineare Funktion des Enthalpieterms β . Dieser Befund bestätigt eine neue Theorie von Huggins. Das System-Polystyrol-Äthylbenzol erwies sich als fast athermisch. Hier galt näherungsweise die Wertekombination $\chi = \alpha = 1/2$; $\beta = 0$. Bei Lösungsmitteln, die besser sind als Äthylbenzol, war die Quellungswärme negativ (exotherm). Bei Lösungsmitteln, die schlechter sind als Äthylbenzol, war die Quellungswärme dagegen positiv (endotherm). Im System Polystyrol-Cyclohexan war der χ -Parameter konzentrationsabhängig, und die Quellungswärme wurde mit abnehmender Temperatur positiver.

H. A. POHL und H. H. ZABUSKY (Princeton, N.J./USA): *Stereospecificity and dielectric properties of polar polymers.* (Vorgetr. von H. A. Pohl)

A method of determining stereoregularity in polar high polymers by dilute solution dielectric measurements is investigated on polyvinyl isobutyl ethers, polyethyl acrylates, and poly-p-chlorostyrenes of differing steric forms.

In all cases no significant differences were found in the dielectric constants or dipole moments of the different steric forms of the same polymer. This was generally true of the relaxation times and distribution of relaxation times of the polymers also.

The results are compared to those polymethyl methacrylates where differences were found, and it is concluded that the degree of hindrance to rotation about the carbon-carbon bonds of the main chain and the degree of steric repulsion to positioning of side groups are the determining factors as to whether differences in dielectric properties will be observed.

A simple and approximate method of predicting relative polarizations and dipole moments of stereospecific vinyl polymers based on dipole-dipole and repulsion energies is presented.

It is concluded that the method of determining stereoregularity in polar polymers by dilute solution dielectric measurements is not generally applicable, but the method is a valuable tool for gaining insight into the flexibility of polar polymer chains.

R. KOOPMANN und W. PECHHOLD (Stuttgart): *Der Schmelzbereich von Polyäthylen. I. Volumetrische Untersuchungen.* (Vorgetr. von R. Koopmann)

An einem linearen Polyäthylen (Marlex 50) wurde die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens mit steigender Temperatur in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen mit einem Pyknometer gemessen. 90 % der kristallinen Masse schmilzt innerhalb der letzten 5° unter dem Schmelzpunkt ($\leq 136,8^\circ\text{C}$). Außerdem wurde die isotherme Kristallisation bei Temperaturen $125^\circ < T_k < 130^\circ\text{C}$ untersucht. Der erste Teil der Kristallisation (bis 45 % Kristallinität) kann theoretisch erklärt werden durch eindimensionales ($T_k \leq 127^\circ$) bzw. leicht spindelförmiges ($T_k > 127^\circ$) Wachstum von thermisch gebildeten Keimen. Experimente mit athermischen Keimen bestätigen diese Auffassung.

U. HAEBERLEN, R. KOOPMANN und W. PECHHOLD (Stuttgart): *Der Schmelzbereich von Polyäthylen: II. Dynamisch-mechanische und Kernresonanz-Untersuchungen.* (Vorgetr. von W. Pechhold)

Messungen des komplexen Schubmoduls (bei 10 und 30 kHz) an Polyäthylen zeigen im Schmelzbereich einen starken Abfall von G' und G'' (im Gegensatz zum Erweichen amorpher Hochpolymerer). In der Schmelze beobachtet man gummielastisches Verhalten mit starker Frequenzabhängigkeit aber sehr kleiner Aktivierungsenergie. Außerdem wurde der komplexe Schubmodul während isothermer Kristallisation gemessen. Kernmagnetische Messungen mit der Impulsmethode ergaben im Schmelzbereich drei Spin-Spin-Relaxationszeiten T_2 , wovon zwei (die den amorphen Bereichen zugeordnet werden) auch in der Schmelze erhalten bleiben. Das Verhältnis der Amplitude des kristallinen Signals zur Gesamtamplitude kann im Schmelzbereich (in Übereinstimmung mit den volumetrischen Messungen) als Kristallinität gedeutet werden. Messungen der isothermen Kristallisation lassen sich gut mit den volumetrischen Ergebnissen vergleichen.

G. ZUNDEL, H. NOLLER und G.-M. SCHWAB (München): *IR-Untersuchungen über Hydratation und Protonenbeweglichkeit in Ionenaustauschern.* (Vorgetr. von G. Zundel)

Es wurden Polystyrolsulfonsäure und ihre Salze in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit (H_2O -, D_2O - und HDO -gequollen) IR-spektroskopisch untersucht, und zwar in Form von ungefähr 5μ starken Folien definierten Vernetzungs- und Sulfonierungsgrads.

Die Banden des Wassers, der $-\text{SO}_3^-$ - und der $>\text{CH}$ -Gruppen, hierzu bei der Säureform mit zunehmender Trocknung neu auftretende Banden und insbesondere eine Kontinuumsabsorption, liefern folgendes Bild der Hydratationsverhältnisse.

Salzformen: Nahezu alles Wasser, auch das erste, lagert sich an das Kation an und erst bei großer Feuchtigkeit findet man ein wenig andersartig angelagertes Wasser.

Säureform: Bei großen Feuchtigkeiten liegen $-\text{SO}_3^-\text{H}_9\text{O}_4^+$ -Komplexe vor, sie gehen beim Abbau zunächst in $-\text{SO}_3^-\text{H}_3\text{O}^+$ -Komplexe über. Beim weiteren Abbau verändern sich die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen tiefgreifend. Vermutlich bildet sich ein Anhydrid.

Innerhalb der $-\text{SO}_3^-\text{H}_3\text{O}^+$ und $-\text{SO}_3^-\text{H}_9\text{O}_4^+$ -Komplexe fluktuiert das Proton stark und hält sich bei letzterem wohl bevorzugt in der Nähe der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe auf.

J. A. CHRISTIANSEN (Hellerup/Dänemark): *Über die von C. E. Jensen, J. Koefoed und Th. Vilstrup entdeckten Verschiebungspotentiale als Verbiegungspotentiale kettenartiger Polyelektrolyte aufgefaßt.*

Wenn eine Lösung von z. B. Kaliumhyaluronat in einer mit seitlichen Elektroden ausgestatteten Glaskapillare verschoben wird, entsteht eine Potentialdifferenz von einigen mV zwischen den Elektroden. Die vordere Elektrode wird dabei positiv und das Potential klingt sehr langsam ab.

Bei der Verschiebung werden die Molekeln, die sich in der Nähe der Wand befinden, verbogen und zwar so, daß die Richtung vom Molekül bis zum Biegungszentrum mit der Richtung der Flüssigkeitsverschiebung zusammenfällt. Während der Verschiebung werden dabei aus räumlichen Ursachen die Kaliumionen auf der Oberfläche des Moleküls in der Richtung von Biegungszentrum hinweg verschoben. Nach dem Aufhören der Verschiebung haben dann die verbogenen Molekeln eine Tendenz sich auszurichten, d. h. die Kaliumionen streben nunmehr in der Richtung gegen das Biegungszentrum. Dies muß sich als eine elektromotorische Kraft in der erwähnten Richtung äußern, in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Berechnungen zeigen, daß die gemessenen Potentiale größenordnungsgemäß gleich der Elementarladung dividiert durch die halbe Länge (etwa 5000 AE) des Moleküls sind. Auch dieses entspricht der Erfahrung.

F. WOLF (Leipzig): *Die Permeation durch Ionenaustauschermembranen.*

Es ließ sich nachweisen, daß die Permeation organischer Lösungsmitteldämpfe durch Ionenaustauschermembranen vermittels einer Grenzflächendiffusion erfolgt. Die Permeation durch andere Hochpolymere läßt sich bekanntlich durch eine Lösungsdiffusion beschreiben. Für letztere gilt nach Barrer $P = D \cdot S$, wobei bedeuten: P = Permeationskoeffizient, D = Diffusionskoeffizient, S = Löslichkeit.

Für die Grenzflächendiffusion im Falle von Ionenaustauschermembranen ließ sich ableiten und experimentell bestätigen: $P = D \cdot S^2 \cdot p$, wobei p noch den Partialdruck bedeutet.

Der Mechanismus einer Grenzflächendiffusion hat zur Folge, daß die Permeation organischer Lösungsmitteldämpfe durch Ionenaustauschermem-

branen etwa, gegenüber anderen Hochpolymeren, 10 bis 1000 mal schneller vonstatten geht und auch im Hinblick auf die Polarität der permeierenden Moleküle sehr spezifisch ist.

W. KNAPPE und H. LANGE (Darmstadt): *Anomalien bei der Viskosität verdünnter hochpolymerer Lösungen.* (Vorgetr. von H. Lange)

Durch interferometrische Brechzahlmessungen an Lösungen von Polystyrol in Toluol wird gezeigt, daß bei niedrigen Konzentrationen keine merkliche Adsorption von Polystyrol an Glaspulver stattfindet. Damit ist unwahrscheinlich, daß der an extrem verdünnten Lösungen beobachtete Anstieg des Quotienten von spezifischer Viskosität und Konzentration auf eine im Kapillarviskosimeter adsorbierte Polystyrolschicht [S. Claesson, Makromol. Chem. 35, 75 (1960)] zurückgeführt werden kann. Es wird eine andere Deutung vorgeschlagen, die von der Annahme ausgeht, daß das Schergeschwindigkeitsgefälle, bedingt durch die Oberflächenrauigkeit der Kapillare und die Größe der geknäuelten Polystyrolmolekeln, an der Kapillarenwandung in einer Schicht von ca. zwei Knäueldurchmesser Dicke auf Null abfällt.

SONNABEND, DER 13. MAI 1961

Vormittag

R. KOSFELD und G. VOSSKÖTTER (Aachen): *Kernresonanzmessungen an Polymethacrylsäuremethylester.* (Vorgetr. von R. Kosfeld)

Bei Vinylpolymerisaten wie z. B. Polyvinylacetat, Polyacrylsäuremethylester, Poly- α -Chloracrylsäuremethylester und Polystyrol findet man für den Glaszustand Halbwertsbreiten zwischen 9 und 11 Gauß. Nur Polymethacrylsäuremethylester (PMME) zeigt für den Glaszustand eine Halbwertsbreite von etwa 4,2 Gauß. Durch Lösungsmittelzugabe war es möglich, auch beim PMME eine zweite Absorptionslinie mit einer Halbwertsbreite von etwa 8 Gauß neben derjenigen von 4,2 Gauß zu beobachten. Es wird gezeigt, daß durch die breite Absorptionslinie der Glaszustand beim PMME wiedergegeben wird.

C. FRANCONI (Rom/Italien): *High resolution N. M. R. studies of the peptide bond.*

Several secondary and tertiary amides have been investigated by the n. m. r. technique as part of a research work on protein structure.

High resolution n.m.r. spectra of unsymmetrically substituted tertiary amides reveal the existence of rotational isomers. Isomer ratios and potential barriers opposing their interconversion have been measured. Evaluation of these barriers for pur and oxygenprotonated N,N-dimethylformamide shows a 15% increase from the first to the second species, thus supporting the existence of stronger C-N bonds in the hydrogen-bonded polypeptide chain.

Comparison of spectra of secondary and tertiary amides allows for determination of the absolute configuration of the peptide bond.

H. A. POHL und J. A. BORNMANN (Princeton, N.J., USA): *Electronic relaxation studies on some semiconducting Polymers.* (Vorgetr. von H. A. Pohl)

New polymers synthesized at Princeton show electronic conductivity. They supplement our and others' earlier studies on semiconducting polymers obtained by pyrolysis. The total span of conductivity now includes the range

from semimetals (10^3 mho cm^{-1}) to insulators. Materials of positive, zero, or negative temperature coefficient of resistance can be prepared as well as materials of n- or p-type. Mobilities range from 10^{-6} to 100 $\text{cm}^2/\text{volt sec}$.

Relaxation processes of the electronic movement were studied by conductivity, thermoelectric power, Hall, and photoelectric effects, and correlations with molecular structure made. Over 100 semiconducting synthetic polymers have been prepared and are under study.

W. KUHN und P. MOSER (Basel, Schweiz): *Dielektrisches Relaxationszeitspektrum von Methylcellulose in Wasser*. (Vorgetr. von W. Kuhn)

Das dielektrische Inkrement ($\delta\epsilon/\delta c$) von in Wasser bei 20°C gelöster Methylcellulose vom Polymerisationsgrade 890 zeigt mit steigender Frequenz einen Abfall, welcher sich monoton und stetig über das Frequenzgebiet von 0 bis 500 kHz erstreckt. Es kann daraus auf das Vorliegen eines ausgedehnten dielektrischen Relaxationszeitspektrums geschlossen werden, dessen Hauptintensitäten über ein weites Frequenzgebiet zerstreut und insbesondere im Gebiet zwischen 10^{-4} bis 10^{-6} s zu finden sind. Die Tatsache eines weit ausgedehnten dielektrischen Relaxationszeitspektrums und die ungefähre Lage der Hauptintensitäten desselben können vorausberechnet werden aus den Knäuelabmessungen, sowie aus der inneren Zähigkeit der Methylcellulosefäden, d. h. aus Daten, welche ihrerseits in früheren Arbeiten aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung und deren Abhängigkeit vom Strömungsgefälle näherungsweise bestimmt worden sind.

G. ADAM (Marburg/L.): *Molekularkinetische Theorie der Volumenrelaxation von amorphen Hochpolymeren*.

Die isotherme Nachwirkung des Volumens von amorphen Vinylpolymeren erhält man aus der Zeitabhängigkeit der Besetzungszahlen der Niveaus zwischen- und intramolekularer Wechselwirkungsenergie mit Hilfe der kinetischen Gleichung von Kronig. Die Wahrscheinlichkeiten für die notwendig kooperativ verlaufenden Übergänge zwischen den Niveaus werden berechnet.

Der Zeitverlauf des Polymervolumens ergibt sich als nicht linear im Sinne des Boltzmann'schen Superpositionsprinzips. Die berechneten Relaxationsisothermen können durch einfache Verschiebung entlang der logarithmischen Zeitachse ineinander übergeführt werden.

Die Ergebnisse der Theorie stehen in Übereinstimmung mit den Experimenten von Kovacs an Polystyrol und Polyvinylacetat.

W. von DAHL (Marburg/L.): *Dielektrische Messungen des Relaxationsverhaltens des 6-Nylon bei der Wasseraufnahme und der Verstreckung*.

Es wird über den Einfluß der Wasseraufnahme und der Verstreckung auf die verschiedenen Dispersionsgebiete im dielektrischen Relaxationsverhalten des 6-Nylon berichtet. Dabei zeigen sich enge Zusammenhänge (gegenseitige Abhängigkeiten) zwischen dem Neben- und dem Tieftemperaturdispersionsgebiet.

E. HELLMUTH (Marburg/L.): *Vorschläge einer neuartigen Deutung des Relaxationsverhaltens, behandelt am Beispiel des 6-Nylon*.

Mit Hilfe von Überlegungen, die auf der Anwendung einer von Holzmüller gegebenen Darstellung der Relaxation auf der Basis von im Material laufenden Wärmewellen beruhen, läßt sich zeigen, daß im Fall des 6-Nylon eine geschlossene Darstellung für die drei zu beobachtenden Dispersionsgebiete und deren Veränderungen mit dem Wassergehalt möglich wird.

F. H. MÜLLER (Marburg/L.): Über die Möglichkeit neuer zusätzlicher Informationen aus dielektrischen Verlustwinkelmessungen.

Die Maxima der Verlustwinkel, bzw. des Imaginärteils der DK ändern ihre Höhe mit Frequenz und Temperatur. Auf diesen Veränderungen unter Berücksichtigung der Änderung der Relaxationsverteilung ergeben sich Schlüsse auf Zusammenhänge (gegenseitige Abhängigkeiten) der Mechanismen der verschiedenen Relaxationsgebiete.

M. KOBALÉ (München): Untersuchungen des Relaxationsverhaltens von Epoxydharzen zur Beurteilung des Vernetzungsgrades.

Durch Messung der dielektrischen Werte während des Aushärtvorganges von Epoxydharzen können Aussagen über die Vernetzungsreaktionen selbst gemacht werden. Je nach Stoffzusammensetzung, insbesondere Härterwahl und Aushärtebedingungen ist ein unterschiedlicher Vernetzungsgrad festzustellen. Die dielektrischen Untersuchungen lassen zwei charakteristische, mit dem molekularen Aufbau der Epoxydharze verbundene Dispersionsgebiete erkennen. Die aus dem Temperaturverhalten des Dispersionsgebietes bei niedrigen Frequenzen ermittelten Aktivierungsgrößen ermöglichen eine quantitative Beurteilung des Härtereinbaues und damit des Vernetzungsgrades.

S. KÄSTNER (Berlin-Adlershof): Zur Theorie des dielektrischen Verhaltens von polaren Hochpolymeren in Lösungen.

Es wird der Versuch unternommen, die experimentellen Ergebnisse von Brouckère und van Beek, die das dielektrische Relaxationsverhalten von Polyvinylazetat-Lösungen in Abhängigkeit von Frequenz, Temperatur, Konzentration und Polymerisationsgrad untersucht haben, theoretisch zu deuten. Dabei wird zunächst gezeigt, daß bei den Theorien von Kirkwood und Fuoss, Hammerle und Kirkwood, Kuhn, Zimm sowie van Beek und Hermans hinsichtlich der Abhängigkeit des Maximums von ϵ'' vom Polymerisationsgrad bzw. hinsichtlich der Breite des Relaxationsgebietes gegenüber den Meßergebnissen Abweichungen auftreten.

Danach wird ein neues statistisches Segmentmodell angegeben. Die mathematische Behandlung des Problems wird kurz erläutert. Die gewonnene Formel wird diskutiert, wobei es sich zeigt, daß eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erreicht wird als bei den bisherigen Theorien.

G. HEIDEMANN und H. ZAHN (Aachen): Untersuchungen zum Problem der Amidbandenlagen in Infrarotspektren von α - und β -Polypeptiden. (Vorgetr. von G. Heidemann)

Es wurden homologe Reihen aliphatischer sekundärer Amide mit verschiedenen elektronegativen Substituenten als Modellsubstanzen hergestellt. Durch Vergleich der Lagen und integralen Intensitäten der Amidbande I dieser Modellsubstanzen finden wir indirekte Proportionalität zwischen der Bandenlage und der durch den Substituenten hervorgerufenen Polarisierung der sekundären Amidgruppe. Mit diesen Untersuchungen an Modellsubstanzen kann die Cannonsche Hypothese über die strukturabhängige Verschiebung der Amidbande I in Polypeptidspektren, wie sie bei der $\alpha \rightarrow \beta$ Transformation auftritt, gestützt werden. Durch Betrachtungen über die Kopplungserscheinungen benachbarter Peptidgruppen von Polypeptiden lassen sich auch die Lagen der Amidbanden II und III mit der Vorstellung einer strukturabhängigen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Peptidgruppen in Übereinstimmung bringen.

F. FEICHTMAYR und F. WÜRSTLIN (Ludwigshafen/Rh.): *Dipolmomentmessungen an aromatischen Methoxyverbindungen*. (Vorgetr. von F. Würstlin)

An Hand gemessener Dipolmomente wird zunächst über Chlorderivate die Richtung des Gesamtmoments in aromatischen Methoxyverbindungen festgelegt und dann in entsprechende Partialmomente aufgeteilt. Die Aufteilung führt zwangsläufig zu einer Mesomermoment für die aromatisch gebundene Methoxygruppe, was darauf hinweist, daß polare Grenzstrukturen am Grundzustand des Moleküls beteiligt sind. Wird die koplanare Lage der OMe-Gruppe sterisch gehindert, so wird eine Reduktion des Mesomermoments beobachtet.

Nachmittag

M. COENEN (Würzburg): *Mechanische Relaxation von Silikatgläsern eutektischer Zusammensetzung*.

Es wurden Torsionsmodul und Dämpfung von freien Schwingungen dünner Glasstäbe bei ca. 5 Hz als Funktion von Temperatur und Glaszusammensetzung bei verschiedenen silikatischen Systemen gemessen. Die Dämpfungskurven zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur im allgemeinen zwei Maxima. Bei Gläsern eutektischer Zusammensetzung macht sich eine Aufspaltung der Maxima bemerkbar, die durch die Existenz von Bezirken unterschiedlicher Zusammensetzungen, welche in Richtung auf die unterhalb der eutektischen Temperatur bestehenden Verbindungen tendieren, erklärt wird.

K. H. ILLERS (Aachen): *Untersuchung der Molekülbewegungen in Poly-halogenstyrolen*.

Bei einer Frequenz von 1 Hz werden Real- und Imaginärteil des komplexen Schubmoduls von Polystyrol, Poly-p-Fluorstyrol, — Chlorstyrol, — Bromstyrol und — Jodstyrol aus freien Torsionsschwingungen im Temperaturbereich zwischen -180 und $+180^{\circ}\text{C}$ bestimmt. Außerdem wird aus dem Temperaturverlauf des Brechungsindex und des spezifischen Volumens die Temperatur der glasigen Erstarrung T_G für diese Polymeren gemessen. Insgesamt treten im untersuchten Temperaturbereich drei verschiedene Relaxationsprozesse auf, deren Zusammenhang mit den Bewegungen verschiedener Molekülteile diskutiert wird. Insbesondere ergibt sich, daß T_G und der oberhalb T_G freiwerdende Platzwechselprozeß der Molekülsegmente weniger durch die intermolekularen Dipolwechselwirkungen, als vielmehr in erster Linie durch die sterische Wirkung der Substituenten beeinflusst wird.

G. KEMMNITZ und G. ESPANION (Köln-Weidenpesch): *Relaxationsverhalten bei der dynamischen Beanspruchung von Fasern*. (Vorgetr. von G. Kemmnitz)

Bei der dynamischen Zugwechselbeanspruchung von verschiedenen Fasern in Form von Cordzwrinen ergeben sich charakteristische Formen von Hysteresisschleifen, die zum Teil von der Zwrinkonstruktion, von der Beanspruchungsdauer und von der Frequenz abhängen.

Aus der Form der Hysteresisschleife kann eine Relaxationsgröße definiert werden, die etwas über die Wärmebilanz der Fasern bei der Verformung aussagt.

Fachausschuß Akustik

Die diesjährige Frühjahrstagung der Fachgruppe Akustik im VDPG fand in Verbindung mit der Bunsen-Tagung am 12. und 13. 5. 1961 in Karlsruhe statt. Von Seiten der Bunsen-Gesellschaft waren alle organisatorischen Einrichtungen den Mitgliedern der Fachgruppe in großzügiger Weise zur Mitbenützung zur Verfügung gestellt. Bei den Vorträgen standen naturgemäß diejenigen Arbeiten, die sich mit Relaxationsproblemen befassen, im Vordergrund. Sie waren nach sachlichen Gesichtspunkten auf die Einzelsitzungen der Bunsentagung verteilt. Zu Beginn der Tagung hielt der Vorsitzende eines der drei Hauptreferate. Die Vorträge in den Fachausschußsitzungen standen durchweg auf einem hohen Niveau und fanden starkes Interesse auch bei den Mitgliedern der Bunsen-Gesellschaft.

H. O. Kneser, Stuttgart

FREITAG, DER 12. MAI 1961

Nachmittag

R. MILLNER (Inst. f. experim. Phys. d. Univ. Halle): *Experimentelle Untersuchungen zum Debye-Effekt in Ionenlösungen.*

Aus der Größe der durch Ultraschallwellen in Ionen-Lösungen hervorgerufenen Wechsellspannungen (Debye-Effekt) lassen sich die Massen elektrolytischer Ionen und damit ihre Solvatationszahlen bestimmen. Untersuchungen an wässrigen Alkalihalogenidlösungen zeigten, daß der Effekt abhängig ist vom Massenunterschied der hydratisierten Ionen und der elektrolytischen Konzentration. Experimentelle Untersuchungen ergaben, daß die Debye-Wechsellspannungen bei den Alkalichloriden in der Reihenfolge Cs-Rb-K-Na-Li, bei den Alkalijodiden in umgekehrter Folge abnehmen. Die Größe der gemessenen Wechsellspannungen bei Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-3}n$ und einer Schallschnelle $a_0 = 3 \text{ cm/sec}$ beträgt z. B. für

$$\text{CsCl} \approx 18 \mu\text{V}$$

$$\text{KCl} \approx 5 \mu\text{V}$$

$$\text{LiJ} \approx 17 \mu\text{V}.$$

Der Effekt bleibt in weitem Konzentrationsbereich konstant und nimmt mit steigender Verdünnung ab, geht dabei aber nicht gegen Null, sondern gegen den Wert einer Störspannung, die jedoch für Konzentrationen $> 5 \cdot 10^{-4}n$ vernachlässigt werden kann.

Während die an einwertigen elektrolytischen Lösungen erzielten Ergebnisse die Theorie [Debye, P., J. Chem. Phys., 1, 13 (1933)] gut bestätigen, zeigen die an mehrwertigen Elektrolyten gemessenen Debye-Wechsellspannungen Abweichungen gegenüber den theoretischen Forderungen.

H. HINSCH (III. Phys. Inst. d. Univ. Göttingen): *Schwingungsrelaxation in den dampfförmigen Chloriden der Elemente der vierten Hauptgruppe.*

In den Dämpfen der Stoffe CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 und SnCl_4 wurden Schallabsorption und -dispersion in einem Frequenz/Druck-Bereich von 10^6 bis 10^{10} Hz/at bestimmt. Die Untersuchungen wurden mit elektrostatischen Wandlern (Sell-Strahlern) als Schallsender und -empfänger durchgeführt. Die verwendeten Frequenzen waren 50, 100 und 200 kHz; die Druckvariation lag zwischen 30 und 0,01 Torr. Alle vier Dämpfe zeigen einen Relaxationseffekt. Das Maximum der molekularen Schallabsorption liegt für 22°C bei folgenden Frequenz/Druck-Werten: CCl_4 : 23,0 MHz/at; SiCl_4 : 76,5 MHz/at; GeCl_4 : 151 MHz/at; SnCl_4 : 206 MHz/at. Aus diesen Werten wurden Relaxationszeit und Stoßzahl berechnet.

Nachmittag

R. CERF, J. CANDAU und R. ZANA (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg): *Ultraschallabsorptionsmessungen in verdünnten Lösungen von Hochpolymeren*. (Voretr. von R. Cerf)

Beschreibung eines Meßverfahrens der Ultraschallabsorption, die es erlaubt, in gewissen Bereichen mit kontinuierlich ändernder Frequenz die Messungen durchzuführen. Es wurde zwischen 0,8 MH und 20 MH gearbeitet. In verschiedenen makromolekularen Lösungen wurde eine rasche Änderung der spezifischen Absorption $a_{sp} = (a - a_0)/a_0c$ beobachtet, wo a die Absorption der Lösung, a_0 diejenige des Lösungsmittels, und c die Konzentration ist [R. Cerf, R. Zana, S. Candau, Comptes Rendus, 252, 681 (1961)]. Für Polystyrol wurde das Verhalten der verschiedenen Parameter bezüglich des Molekulargewichtes untersucht; so wurde besonders die Möglichkeit einer Anwendung zur Polydispersitätsbestimmung festgestellt. Der Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur wurde auch untersucht. Messungen wurden ebenfalls an weiteren Polymeren durchgeführt.

J. KOPPELMANN und J. GIELESSEN (Braunschweig): *Dielektrische Relaxation in festen Kunststoffen unter allseitigem Druck bis 1000 kp/cm²*. (Voretr. von J. Koppelman)

Im Frequenzbereich von 45 Hz bis 600 kHz und im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 120 °C wurde die dielektrische Relaxation in Polyvinylchlorid unter allseitigem Druck bis zu 1000 kp/cm² gemessen. Bei Einengung des freien Volumens im Kunststoff durch den äußeren Druck verschieben sich erwartungsgemäß die Verlustfaktormaxima zu tieferen Frequenzen. Die Größe des Effektes hängt von der Temperatur und von der Art des zugehörigen Platzwechselmechanismus ab. Die Möglichkeit, durch Versuche bei verschiedenen Temperaturen aber bei konstantem Volumen eine Trennung zwischen Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie vorzunehmen, wurde diskutiert.

G. W. BECKER und K. VOGEL (Phys.-Techn. Bundesanstalt, Braunschweig): *Spannungsrelaxation von Hochpolymeren bei verschiedenen Beanspruchungsarten*. (Voretr. von K. Vogel)

Es wurden Meßverfahren zur Untersuchung des Spannungsrelaxationsverhaltens von Hochpolymeren bei Dehn- und Torsionsbeanspruchung stabförmiger Proben beschrieben. Mit diesen Verfahren wurden der zeitabhängige Elastizitätsmodul und der zeitabhängige Schubmodul von Polystyrol bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 und 130 °C gemessen. Die Meßergebnisse wurden an Hand bekannter theoretischer Vorstellungen diskutiert.

Deutsches Atomforum

Diskussionstagung über Reaktortheorie

MITTWOCH, DER 26. APRIL 1961

Vormittag

G. MEMMERT (Interatom, Bensberg): *Überblick über die Methoden zur Berechnung von Reaktoren mit Moderatoren, die leichten Wasserstoff enthalten.*

B. STURM (SSW, Erlangen): *Berechnung von D_2O -moderierten Natururanagittern.*

Es wurde über ein Rechenverfahren für D_2O -moderierte heterogene Natururanreaktoren berichtet. Das Verfahren benutzt die Vierfaktordarstellung für den unendlichen Vermehrungsfaktor und die *Fermi*-age-Theorie sowie die Eingruppendiffusionstheorie zur Berechnung der schnellen und thermischen Auslaufverluste, was angesichts des in — D_2O -moderierten heterogenen Natururanreaktoren — vorherrschend thermischen Spektrums gerechtfertigt ist. Es wurde auf die Berechnungsmethoden für die einzelnen Größen (η , ϵ , f , p , L^2 , τ sowie B_m^2) eingegangen und die Frage der effektiven Neutronentemperatur besonders bei Anwesenheit eines heißen Kühlmittels in der Brennstoffzone angeschnitten. Der Hauptteil des Vortrages konzentrierte sich auf die Ergebnisse von Nachrechnungen von Messungen der materiellen Flußwölbung, die in Frankreich, Kanada, USA und Schweden an D_2O -moderierten Natururanagittern gemacht wurden. Es zeigt sich, daß mit den beschriebenen Verfahren die materielle Flußwölbung B_m^2 in kalten Strukturen mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 4\%$ berechnet werden kann.

W. HÄFELE, K. OTT, F. STUMMEL, K. MEETZ, H. KÜSTERS, H. KUNZE, D. WINTZER und A. FRAUDE (Kernforschungszentrum, Karlsruhe): *Berechnung des FR 2 und kritisches Experiment.* (Voretr. von W. Häfele)

Die Berechnung der Stabanzahl im gerade kritischen Zustand und der Reaktivität im vollbeladenen Zustand wurde für den Karlsruher Reaktor FR 2 genauer als bisher bei vergleichbaren Reaktoren üblich durchgeführt. Diese Erhöhung der Genauigkeit der theoretischen Ergebnisse wurde ermöglicht dadurch, daß

1. nach Berechnung des Energiespektrums der Neutronen im FR 2 (von H. Kunze) alle maßgebenden Wirkungsquerschnitte in richtiger Weise über die Energie gemittelt werden konnten und

2. das Neutronentransportproblem zur Bestimmung des f -Faktors mit P_5 -Genauigkeit behandelt wurde (vgl. H. Küsters und K. Ott) und

3. der Reaktivitätsbeitrag der festen und beweglichen Einbauten mit Hilfe einer Störungstheorie berechnet wurde, in der die ungestörte Flußverteilung